

~~This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record~~

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

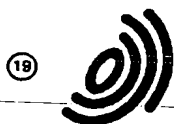
As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

English Language Abstract from EP0127572A2

Process for conditioning metal surfaces to inhibit their corrosion and/or to inhibit scale deposition thereon by treating said surfaces: (A) prior to contact with a corrosive or scaling environment, with 2-hydroxy-phosphonoacetic acid or a metal salt thereof and optionally with a metal ion component (b) as hereinafter defined (B) during contact with an aqueous system capable of corroding said metal surfaces or depositing scale thereon, with a combination of: (a) 2-hydroxy-phosphonoacetic acid or a water-soluble salt thereof; and (b) a metal ion which enhances, synergistically, the metal conditioning effected, individually, by 2-hydroxy-phosphonoacetic acid and the metal ion.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Europäisches Patentamt

Eur pean Patent Office

Office eur pé n-des-br v ts

Veröffentlichungsnummer:

**0 127 572**

**A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84810094.7

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 23 F 11/16**

**C 23 F 11/08, C 02 F 5/14**

(22) Anmeldetag: 27.02.84

(30) Priorität: 03.03.83 GB 8305932  
20.06.83 GB 8316670

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
05.12.84 Patentblatt 84/49

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
Postfach  
CH-4002 Basel(CH)

(72) Erfinder: Fisk, Peter Richard, Dr.  
25 Southmere Avenue  
Bradford Yorkshire BD7 3NU(GB)

(54) Verfahren zur Inhibierung der Korrosion und/oder der Kesselsteinablagerung.

(57) Verfahren zum Konditionieren von Metall-Oberflächen, um deren Korrosion und/oder die Kesselsteinablagerung darauf zu inhibieren durch Behandlung besagter Oberflächen:

A) vor dem Kontakt mit einer korrosiven oder kesselsteinbildenden Umgebung mit 2-Hydroxyphosphonessigsäure oder einem Metallsalz davon und gegebenenfalls einer Metall-Ionen-Komponente b), die weiter unten definiert wird, oder

B) während des Kontaktes mit einem wässrigen System, das besagte Metall-Oberflächen zu korrodieren vermag oder Kesselstein darauf ablagern kann, mit einer Kombination aus

a) 2-Hydroxyphosphonessigsäure oder einem wasserlöslichen Salz davon und

b) einem Metall-Ion, welches synergistisch die Metall-Konditionierung verbessert, die auch einzeln durch 2-Hydroxyphosphonessigsäure und das Metall-Ion bewirkt wird.

EP 0 127 572 A2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Diese Salze sind bloss als Alternativen zur freien Säureform der 2-Hydroxyphosphonessigsäure aufgelistet: man vermutet nicht, dass irgendwelche synergistischen Effekte erhalten werden könnten, wenn man spezifische Metall-Ionen in Kombination mit 2-Hydroxyphosphonessigsäure anwendet, noch gibt es irgendeine Vermutung in GB 2 112 370 A dass 2-Hydroxyphosphonessigsäure benutzt werden könnte, um Metalloberflächen gegen Korrosion zu konditionieren, bevor sie einer korrosiven oder kesselsteinbildenden Umgebung ausgesetzt sind.

Es wurde nun gefunden, dass Metall-Oberflächen konditioniert werden können, um ihre Korrosion zu inhibieren und/oder die Kesselsteinablagerung darauf zu unterbinden, indem die Metall-Oberflächen, bevor sie mit einem korrosiven/kesselsteinbildenden System in Berührung kommen, mit 2-Hydroxyphosphonessigsäure oder einem wasserlöslichen Salz davon und gegebenenfalls einer Metall-Ionen-Komponente behandelt werden.

Weiterhin ist auch überraschenderweise gefunden worden, dass synergistische Effekte auftreten, wenn Metall-Oberflächen, die der Korrosion und/oder Kesselsteinablagerung ausgesetzt werden, während des Kontaktes mit einem wässrigen korrosiven kesselsteinbildenden System mit einer Kombination aus 2-Hydroxyphosphonessigsäure und gewissen Metall-Ionen behandelt werden.

Folglich betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Konditionieren von Metall-Oberflächen, insbesondere Eisen- oder Kupfer-(oder die entsprechenden Legierungen davon)- Oberflächen, um deren Korrosion und/oder die Kesselstein-Ablagerungen darauf zu inhibieren durch

in eine wässrige Chromatlösung, zu verbessern. Der Gebrauch von Chromatlösungen führt jedoch zu Toxizitäts- und Abwasserproblemen; daher ist es nötig, neue Versiegelungstechniken zu finden, die die Nachteile vermeiden, welche mit der Chromatversiegelung verknüpft sind. Es wurde gefunden, dass die Anwendung eines Typs A, der gemäss der Erfindung konditioniert wird, eine wirksame Phosphatversiegelung liefert, gegebenenfalls in Kombination mit dem Kathodisieren der phosphatierten Metalloberfläche, und die Probleme vermeidet, die mit den konventionellen Chromatbehandlungen verbunden sind.

Bezüglich einer Technik, wo die Farbe elektrostatisch appliziert wird (electropainting technique), ist der erste Ueberzug mit einer Farbe oder einem Polymer, die auf die Oberfläche der Metallartikel, entweder direkt auf die Metalloberfläche oder nach dem Phosphatieren, aufgebracht werden, üblicherweise eine elektrostatisch applizierte Farbe (electropaint). Elektrostatisch applizierte Farben sind Beschichtungszusammensetzungen, die in Wasser emulgierbar oder löslich sind. Diese Zusammensetzungen lässt man auf eine Metall-Oberfläche durch Polarisierung besagter Metall-Oberfläche, entweder anodisch oder kathodisch bezüglich der jeweiligen anderen Elektrode, entsprechend dem Typ der benutzten Farbe, auftragen. Wenn eine kathodisch angewandte Farbe (electropaint) sich absetzt, kann der Korrosionswiderstand des überzogenen Metalles durch gleichzeitige Konditionierung der Metall-Oberfläche oder Versiegelung des phosphatierten Ueberzugs entsprechend der Typ A-Verkörperung der vorliegenden Erfindung vergrößert werden, indem 2-Hydroxyphosphonessigsäure (oder ein wasserlösliches Salz davon) gegebenenfalls in Kombination mit einem synergistischen Metall-Ion b) in die elektrostatisch applizierte Farbzusammensetzung eingearbeitet wird.

Bei Behandlungen gemäss der Erfindung unter Punkt A oder B kann die Metall-Ion-Komponente als ein unabhängiges Metallsalz oder als das vorgebildete Salz der Verbindung mit der Formel I oder als eine Kombination von beiden benutzt werden.



Einige typische Anwendungsbehandlungen A) mit der bevorzugten Anwendung der aufgedruckten Stromtechniken schliessen einen zeitlichen Schutz der Metalloberflächen ein, die korrosiven Atmosphären, z.B. den umgebenden Atmosphären, ausgesetzt sind; Vorbehandlung der Metalloberflächen, auf die nachfolgend Farbe aufgetragen wird; Co-Behandlung, um eine phosphatierte Metall-Oberfläche zu versiegeln; und Formulierung einer Farbe, die 2-Hydroxyphosphonessigsäure (oder ein Salz davon) enthält und gegebenenfalls eine Metall-Ion-Komponente b), und wo dann die Farbe auf die zu konditionierende Metall-Oberfläche aufgetragen wird, z.B. durch Spraysen, Pinseln, Tauchen oder kathodische Elektro-Ablagerung.

In jeder dieser typischen Anwendungsbehandlungen vom Typ A kann die Metall-Oberfläche, z.B. eine phosphatierte Flussstahl (weicher Stahl)-Oberfläche, in eine Lösung von 2-Hydroxyphosphonessigsäure (oder einem wasserlöslichen Salz davon) eingetaucht werden, gegebenenfalls eine Metall-Ion-Komponente b), wie hier bereits früher definiert, enthaltend, oder besagte Lösung kann auf die besagte phosphatierte Metall-Oberfläche gestrichen oder gesprayed werden.

Bezüglich der Versiegelung phosphatierter Metall-Oberflächen ist es übliche Praxis, die Oberfläche von Metallartikeln zu phosphatieren, um eine bindende oder verschliessende Schicht zu bilden, denn eine schützende oder dekorative Farbe bedeckt die Metallartikel, und um die nachfolgende Korrosion unter der Deckschicht zu minimieren. Der Ausdruck "phosphatieren" wird für die Behandlung der Metall-Oberfläche in Lösungen angewandt, die einen Ueberzug bilden, der hauptsächlich aus Metallphosphaten besteht. Während solche Ueberzüge eine gute Befestigung für die Farbdeckschicht bilden, erweisen sie sich im allgemeinen als nicht vollständig zufriedenstellend bei der Inhibition der nachfolgenden Korrosion infolge der Porosität des Phosphatüberzugs. Es ist daher üblicher, besagte Korrosionsinhibition durch Versiegeln des Phosphatüberzugs, üblicherweise durch Eintauchen

In der Praxis wird die Menge der Kombination aus 2-Hydroxyphosphonessigsäure und dem Metall-Ion, welche benutzt wird, um die Metall-Oberfläche zu behandeln, beispielsweise durch Hinzufügen der Kombination zum wässrigen System, welches in Kontakt mit der Metall-Oberfläche steht, variieren, was wiederum von der Schutzfunktion abhängig ist, die von der Kombination beim Gebrauch gefordert wird. Für korrosionsinhibierende Schutzbehandlungen, gegebenenfalls in Kombination mit kesselsteininhibierenden Behandlungen, liegt die Menge besagter Kombination, die dem wässrigen System hinzugefügt wird, gewöhnlich innerhalb des Bereiches von 0,1 bis 50000 ppm (oder 0,00001 bis 5 Gew.-%), vorzugsweise von 1 bis 500 ppm (oder 0,0001 bis 0,05 Gew.-%), bezogen auf das wässrige System. Für ausschliessliche Antikesselsteinzwecke liegt die Menge besagter Kombination üblicherweise zwischen 1 bis 200 ppm, vorzugsweise zwischen 1 bis 30 ppm, bezogen auf das wässrige System.

In Hinsicht auf die wässrigen Systeme, durch welche eine Metall-Oberfläche gemäss der vorliegenden Erfindung konditioniert werden kann, sind bezüglich der kombinierten Korrosionsinhibitions- und Antikesselstein-Behandlungen Kühlwassersysteme, dampferzeugende Systeme, Seewasser-Verdunster, hydrostatische Kocher, Gaswasch-Systeme, geschlossene Wärmekreisläufe, auf Wasser basierende Kühlsysteme und Erdölfeld-Anwendungen von besonderem Interesse; für Korrosions-Inhibitions-Behandlungen allein schliessen die wässrigen Systeme, die von besonderem Interesse sind, wässrige Maschinen-Fluid-Formulierungen (z.B. für den Gebrauch beim Bohren, Fräsen, Ausbohren, Nutenziehen, Ziehen, Drücken auf der Drehbank, Drehen, Schneiden, Sägen, Schleifen, Gewindeschneiden oder der nichtspanabhebenden Verformung beim Ziehen und Walzen), wässrige Reinigungssysteme, Maschinenkühlsysteme, wässrige Glycol-Antigefriersysteme, hydraulische Wasser/Glycol-Flüssigkeiten und auf Wasser basierende Oberflächenbeschichtungssysteme ein.

~~Geeignete Metall-Ion-Komponenten b)~~ schliessen z.B. Cobalt-, Eisen-, Barium-, Calcium-, Zink-, Chrom-, Nickel-, Strontium-, Mangan-, Cadmium-, Cer- und Magnesium-Ionen ein. Einige dieser Metall-Ionen, z.B. Calcium und Barium, gewähren für sich keine Korrosionsinhibition.

Während einige Metall-Ion-Komponenten b) mit Metallsalzen überlappen, die in der anfangs bereits erwähnten Britischen Patent-Anmeldung 2 112 370 A aufgelistet sind, sind andere, wie Cobalt-, Eisen- und Barium-Ionen, die sehr wirksame synergistische Kombinationen mit der Verbindung der Formel I liefern, nicht spezifisch in der obigen Patentanmeldung offenbart, wohingegen sie generisch umfasst sind.

Weiterhin schlägt die obige Britische Patent-Anmeldung nicht vor, dass der Gebrauch der Verbindung mit der Formel I in Form eines wasserlöslichen Salzes zu stark verbesserten Resultaten führen könnte gegenüber solchen, die erhalten werden, wenn die freie Säureform der Verbindung mit der Formel I benutzt wird.

2-Hydroxyphosphonessigsäure ist eine bekannte Verbindung, die bereits im U.S. Patent 3 032 500 beschrieben worden ist, und vor kurzem in der Europäischen Patentanmeldung 27199. Sie kann mit Hilfe bekannter Methoden hergestellt werden, z.B. durch Reaktion von Orthophosphorsäure, einem Salz oder einer Lösung davon, oder von Phosphortrichlorid (oder  $\text{PCl}_3$ /Wassermischungen) mit Glyoxylsäure, einem Salz oder einer Lösung davon.

Das Verhältnis von 2-Hydroxyphosphonessigsäure (oder einem wasserlöslichen Salz davon) zur Metall-Ion-Komponente b), die in den korrosions- und/oder kesselstein-inhibierenden Kombinationen benutzt wird, welche bei den erfindungsgemässen Konditionierungsverfahren Anwendung finden, können innerhalb weiter Grenzen, z.B. von 100:1 bis 1:100 Gewichtsteilen variieren, vorzugsweise aber von 10:1 bis 1:10.

oder Kühl-Systeme ein; weiter können Korrosionsinhibitoren, wie z.B. wasserlösliche Zinksalze; Phosphate; Polyphosphate; Phosphonsäure und ihre Salze; z.B., Acetodiphosphonsäure, Nitrilotrismethylenphosphonsäure und Methylaminodimethylenphosphonsäure; andere Phosphonocarbonsäuren und ihre Salze, z.B., jene, die in der Deutschen Offenlegungsschrift 2632774, 2-Phosphonobutan-1,2,4-Tricarbonsäure, beschrieben sind, und jene, die in GB 1 572 406 offengelegt sind; Chromate, z.B. Natriumchromat, Nitrate, z.B. Natriumnitrat; Nitrite, z.B. Natriumnitrit; Molybdate, z.B. Natriummolybdat; Silikate, z.B. Natriumsilikat; Benzotriazole, 5,5-Methylen-bis-benzotriazol oder Kupfer desaktivierende Benzotriazole oder Tolutriazol-Derivate; N-Acyl-sarcosine; N-Acylimino-diessigsäuren; Aethanolamine; Fettsäureamine; und Polycarbonsäuren, z.B., Polymaleinsäure und Polyacrylsäure, ebenso wie ihre jeweiligen Alkalimetallsalze, Copolymere des Maleinsäureanhydrids, Copolymere der Acrylsäure, und substituierte Derivate der Polymalein- und Polyacrylsäuren und ihrer Copolymere.

Weiterhin kann in solchen vollständig wässrigen Systemen die synergistische Inhibitor-Kombination in Verbindung mit weiteren dispergierenden und/oder Antifällungs-Agentien benutzt werden, z.B. polymerisierte Acrylsäure (oder deren Salze), Phosphino-polycarbonsäuren (wie im Britischen Patent 1 458 235 beschrieben), hydrolysiertes Polyacrylnitril, polymerisierte Methacrylsäure und deren Salze, Polyacrylamid und Co-Polymer (davon) von Acryl- und Methacrylsäuren, Ligninsulfonsäure und deren Salze, Tannin, Naphthalin-sulfonsäure / Formaldehyd-Kondensationsprodukte, Stärke und deren Derivate, Cellulose, Acrylsäure / Niederalkylhydroxyacrylat-Copolymere, wie jene, die in der US-Patentschrift Nr. 4 029 577 beschrieben sind, sulfonierte Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und sulfonierte Homopolymere, wie jene, die in der US-Patentschrift Nr. 4 374 733 beschrieben sind, und Kombinationen davon. Spezifische Antifällungs-Agentien, wie z.B. 2-Phosphon-butan-1,2,4-tricarbonsäure,

Im besonderem Fall der Inhibierung von Kesselstein und Korrosion bei den Erdölfeld-Anwendungen sind spezielle Probleme vorhanden, auf die man bei den gewöhnlicheren Wasserbehandlungsanwendungen nicht trifft.

So erhält das Lagerstätten-Wasser, welches mit den ölführenden Schichten verbunden ist, oft Barium und Strontium, ebenso Ionen, wie Calcium-, Magnesium-, Carbonat- und Bicarbonat-Ionen, die gewöhnlich mehr in Oberflächengewässern und im Seewasser gefunden werden. Daher kann in Situationen, in denen Oberflächen- oder Seewasser mit

Lagerstätten-Wasser gemischt wird, eine heftige Kesselsteinbildung infolge Ausfällung von Bariumsulfat, Strontiumsulfat, Calciumcarbonat und Mischungen davon vorkommen. Diese Art der Kesselsteinbildung tritt z.B. während des Kühlens/der Druckabsenkung (in der Lagerstätte) der wiedergewonnen Rohöl-Wasser-Emulsionen in der Lagerstätte im tieferen Teil des Bohrlochs und im Bohrloch selbst auf, wenn Wasser in die Lagerstätte gepumpt wird, um eine Druckbehandlung vorzunehmen (to "squeeze" a well). Dieser Typ der Kesselsteinbildung kann wirksam durch die Konditionierung-Technik gemäss der vorliegenden Erfindung inhibiert werden.

Um ausserdem die Ablagerung des gewöhnlichen Kesselsteins auf Metalloberflächen zu inhibieren, ist das erfindungsgemässe Konditionierungs-Verfahren brauchbar, weil es die Ablagerung von Calcium- oder Magnesiumsilikat-Kesselstein verhindert.

Die synergistische Inhibitor Kombination kann auch allein oder in Verbindung mit anderen Verbindungen benutzt werden, von denen bekannt ist, dass sie bei der Behandlung von wässrigen Systemen brauchbar sind.

Vollständig wässrige Systeme, bei denen das Verfahren der vorliegenden Erfindung angewandt werden kann, schliessen Kühlwassersysteme, Klimaanlage systeme, dampferzeugende Systeme, Seewasser-Verdunstungssysteme, hydrostatische Kocher und geschlossene Wärmekreislauf-

- a) Wässerige Konzentrate eines oder mehrerer Korrosionsinhibitoren, und gegebenenfalls ein oder mehrere Antiverschleiss-Additive, die bei Verdünnungen von 1:50 bis 1:100 benutzt werden, die für Schleif-Flüssigkeiten üblich sind.
- b) Polyglycole, die Biocide, Korrosionsinhibitoren und Anti-verschleissmittel enthalten, die bei Verdünnungen von 1:20 bis 1:40 für Schneid-Operationen und bei Verdünnungen von 1:60 bis 1:80 für Schleif-Arbeiten benutzt werden;
- c) Halbsynthetische Schneidflüssigkeiten, die den unter b) genannten ähnlich sind, aber die zusätzlich 10 bis 25% Oel mit ausreichend viel Emulgator enthalten, um das wasserverdünnte Produkt | durchsichtig zu machen.
- d) Ein emulgierbares Mineralölkonzentrat, das z.B. Emulgatoren, Korrosionsinhibitoren, Hochdruck (EP)/Antiverschleiss-Additive, Biocide, Antischaumagentien, Kopplungsagentien usw. enthält; sie werden i.a. von 1:10 bis 1:50 mit Wasser bis zu einer weisslich undurchsichtigen Emulsion verdünnt;
- e) Aehnliche Produkte wie unter d) angegeben, die weniger Oel und mehr Emulgator enthalten und die beim Verdünnen auf Konzentrationen von 1:50 bis 1:100 durchscheinende Emulsionen für Schneid- oder Schleif-Operationen liefern.

Für jene teilweise wässerigen Systeme, in welchen die wässerige Systemkomponente eine wässerige Maschinen-Fluid-Formulierung ist, kann die synergistische Inhibitor-Kombination einfach oder durch Beimischung von anderen Additiven, z.B. bekannte weitere Inhibitoren und/oder Hochdruck (EP)-Additive, benutzt werden.

Beispiele anderer Korrosionsinhibitoren, die in diesem wässerigen System benutzt werden können, zusätzlich zu der Inhibitor-Kombination, die entsprechend der Erfindung benutzt wird, schliessen die folgenden Gruppen ein:

Acetodiphosphonsäure, hydrolysierte Polymaleinanhydrid und dessen Salze, Alkylphosphonsäuren, 1-Aminoalkyl-1,1-diphosphonsäuren und deren Salze und Alkalimetallpolyphosphate, können auch benutzt werden.

Fällungsagentien, wie z.B. Alkalimetallorthophosphate, Carbonate; Sauerstoff-Spülmittel, wie z.B. Alkalimetallsulfite und Hydrazine; Sequestriermittel, wie z.B. Nitrilotriessigsäure und deren Salze; Antischaummittel, wie Silicone, z.B. Polydimethylsiloxane, Distearylsebazinsäureamid, Distearyladipinsäureamid und verwandte Produkte, die von Äthylenoxid- und/oder Propylenoxid-Kondensationen abgeleitet sind, zusammen mit Fettalkoholen, wie z.B. Caprylalkoholen und deren Äthylenoxid-Kondensationsprodukte; und Biocide, z.B. Amine, quaternäre Ammoniumverbindungen, Chlorphenole, schwefelenthaltende Verbindungen wie Sulfone, Methylen-bis-thiocyanate, und Carbamate, Triazine, Phosphoniumverbindungen, chlorierte und Chlor-freisetzende Agentien und organometallische Verbindungen, wie z.B. Tributylzinnoxid, können benutzt werden.

Wenn das Metall, welches durch das erfinderische Verfahren konditioniert worden ist, mit einem System behandelt wird, welches nicht vollständig wässrig ist, z.B. eine wässrige Maschinen-Fluid-Formulierung, so kann diese z.B. eine mit Wasser verdünnbare Schneid- oder Schleif-Flüssigkeit sein.

Die wässrigen Maschinen-Fluid-Formulierungen der Erfindung können z.B. Metallverarbeitungs-Formulierungen sein. Mit "Metallverarbeitung" meinen wir "Ausbohren, Nutenziehen, Ziehen, Drücken auf der Drehbank, Schmieden, Schleifen, Bohren, Fräsen, Drehen, Sägen, nicht-spanabhebende Verformung oder Walzen". Beispiele für die wasserlöslichen Schneid- oder Schleifflüssigkeiten, in die die korrosionsinhibierende Kombination hineingemischt werden kann, schliessen ein:

Die teilweise wässerigen Systeme, für die das Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, können auch wässrige oberflächenüberziehende Zusammensetzungen, z.B. Emulsionsfarben und wässrige Pulver-Ueberzüge für metallische Substrate sein.

Die wässrige oberflächenüberziehende Zusammensetzung kann z.B. eine Farbe sein, wie eine Styrol-Acryl-Copolymer-Emulsionsfarbe, ein Harz, Latex oder andere auf Wasser basierende polymere oberflächenüberziehende Systeme, die benutzt werden, um ein Metallsubstrat zu überziehen. Die Inhibitorkombination gemäss der vorliegenden Erfindung kann benutzt werden, um schnelles Rosten des Metallsubstrats während der Anwendung des Oberflächenüberzugs und die nachfolgende Korrosion während des Gebrauches des beschichteten Metalls zu verhindern.

In wässerigen oberflächenüberziehenden Zusammensetzungen, die mit dem Verfahren der Erfindung behandelt werden, kann die Inhibitor-Kombination allein oder im Gemisch mit anderen Additiven, z.B. bekannten Korrosionsinhibitoren, Biociden, Emulgatoren und/oder Pigmenten, benutzt werden.

Die weiteren bekannten Korrosionsinhibitoren, die verwendet werden können, sind z.B. jene der Klassen a), b), c) und d), die hierin zuvor schon definiert wurden.

Beispiele für Biocide, die in den erfindungsgemäss behandelten wässrigen Systemen benutzt werden können, schliessen die folgenden ein: Phenole und alkylierte und halogenierte Phenole, z.B. Pentachlorphenol, o-Phenylphenol, o-Phenoxyphenol und chloriertes o-Phenoxyphenol, und Salicylanilide, Diamine, Triazine und metallorganische Verbindungen, wie Organoquecksilberverbindungen und Organozinnverbindungen.



- a) Organische Säuren, deren Ester oder Ammonium-, Amin-, Alkanolamin- und Metallsalze, z.B. Benzoesäure, p-tert.-Butyl-benzoesäure, Dinatriumsebacat, Triäthanolaminlaurat, iso-Pelargonsäure, Triäthanolaminsalz der p-Toluolsulfonamid-capronsäure, Natrium-N-lauroyl-sarcosinat oder Nonylphenoxy-essigsäure;
- b) Stickstoff-enthaltende Materialien, wie z.B. die folgenden Typen: Fettsäurealkanolamide; Imidazoline, z.B. 1-Hydroxyäthyl-2-oleylimidazolin ; Oxazoline; Triazole, z.B. Benzotriazole; Triäthanolamin ; Fettsäureamine; und anorganische Salze, z.B. Natriumnitrat,
- c) Phosphor-enthaltende Materialien, wie z.B. die folgenden Typen: Aminphosphate, Phosphonsäuren oder anorganische Salze, z.B. Natriumdihydrogenphosphate oder Zinkphosphat;
- d) Schwefel-enthaltende Verbindungen, wie z.B. die folgenden Typen: Natrium-, Calcium- oder Barium-, Petrolsulfonate, oder Heterocyclen, z.B. Natriummercaptopbenzothiazol.

Stickstoff-enthaltende Materialien, insbesondere Triäthanolamin, sind bevorzugt.

Beispiele für Hochdruck (EP)-Additive, die in den Systemen vorhanden sein können, welche gemäss der vorliegenden Erfindung behandelt werden, schliessen Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halogen enthaltende Materialien ein, z.B. sulfoniertes Sperml, sulfonierte Fette Tritolylphosphat, chlorierte Paraffine oder äthoxylierte Phosphat-ester.

Wenn Triäthanolamin in den wässrigen Systemen, die entsprechend der vorliegenden Erfindung behandelt werden, vorhanden ist, ist es bevorzugt in einer solchen Menge vorhanden, dass das Verhältnis der synergistischen Inhibitor-Kombination zum Triäthanolamin von 2:1 bis 1:20 reicht.

Beispiele 2 bis 12: Die Korrosionsinhibitoraktivität der aktiven Inhibitorkombination wird auf folgende Weise demonstriert:

5 x 2,5cm Flusstahlplättchen (weicher Stahl) werden mit Bimsstein abgerieben, für eine Minute in Salzsäure getaucht und dann abgespült, getrocknet und gewogen.

Das gewünschte Verhältnis der Additiv-Kombination wird in 200 ml deionisiertem Wasser gelöst. Die Metallionen werden als Chloride hinzugefügt, und alle Testlösungen werden mit Natriumhydroxid auf den pH-Wert 7 eingestellt.

Ein Stahlplättchen, das wie oben aufgeführt, vorbereitet worden ist, wird in die Lösung gehängt, und das Ganze wird in einer geschlossenen Flasche in einem Thermostaten bei 40°C aufbewahrt. Während des Aufbewahrungszeitraums wird Luft mit einer Geschwindigkeit von 500 ml/Minuten durch die Lösung geleitet, wobei die Luft vom Stahlstück ferngehalten wird; alle Wasserverluste durch Verdampfen werden mit deionisiertem Wasser ersetzt.

Nach 48 Stunden werden die Stahlplättchen herausgenommen, gerieben, aber ohne Bimsstein zu benutzen, für eine Minute in Chlorwasserstoffsäure, die mit 1% Gewichtsprozent Hexamin inhibiert ist, getaucht und dann abgespült, getrocknet und gewogen. Es tritt ein gewisser Gewichtsverlust ein. Die Resultate, die in einer Reihe von Tests erhalten werden, wobei jeweils 100 ppm 2-Hydroxyphosphonessigsäure und verschiedene Metall-Ionen benutzt werden, sind in Tabelle I angegeben, in welcher G.Q.D. Milligramm Gewichtsverlust/Quadratdezimeter/Tag bedeutet.

Beispiele für Pigmente, die in den erfindungsgemäss behandelten wässrigen Systemen benutzt werden können, schliessen Titandioxid, Zinkchromat, Eisenoxid und organische Pigmente, wie die Phthalocyanine, ein.

Die folgenden Beispiele illustrieren ausserdem die vorliegende Erfindung. Die 2-Hydroxyphosphonessigsäure, der aktive Bestandteil, der beim Gebrauch der Beispiele 2 bis 24 benutzt wird, wird wie folgt hergestellt:

Beispiel 1:

- A) 16,3 Teile (0,11 Mol) 50%-iger wässriger Glyoxylsäure und 8,2 Teile (0,1 Mol) Orthophosphorsäure werden zusammen unter Rühren bei 98-100° für 24 Stunden erhitzt und liefern 24,5 Teile 60%-iger 2-Hydroxyphosphonessigsäure.
- B) 150 Teile einer 60%-igen Lösung von 2-Hydroxyphosphonessigsäure, die entsprechend Beispiel 1A erhalten wird, werden unter reduziertem Druck (20 mbar) verdampft und geben 104 Teile eines viskosen braunen Oels. Dieses Oel wird zum Auskristallisieren gebracht. Die rohe Kristallmasse wird dann mit Aceton zerrieben, um Unreinheiten zu beseitigen. Die resultierende braungelb gefärbte, kristalline 2-Hydroxyphosphonessigsäure wird durch Filtration entfernt, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die rohe kristalline 2-Hydroxyphosphonessigsäure, die auf diese Weise erhalten wird, wird dann erneut aus Wasser auskristallisiert und liefert reine 2-Hydroxyphosphonessigsäure als weisse Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 165-167°C.

$^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -14 \text{ ppm}$  (relativ zum externen Standard  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

$^1\text{H-NMR}$ :  $\text{P-CH } \delta = 4.24 \text{ cm}^{-1}$

$J_{\text{P-CH}}' = 18 \text{ Hz}$

IR : COOH  $1745 \text{ cm}^{-1}$

P = O  $1200 \text{ cm}^{-1}$

Diese Abnahme des fliessenden Stroms zeigt an:

- i) Eine Abnahme der Sauerstoffreduktion an der Metall-Oberfläche mit der folgenden Erwartung, dass es einen Korrelationsgrad zwischen diesen Daten und den Korrosionsinhibitionsdaten aus Beispiel 2, welches sich auf frei korrodierende Metallplättchen bezieht, geben wird. Diese Korrelation wird jedoch nicht vollständig sein, weil das Potential von -800 mV, das im Test in den Beispielen 13 bis 22 angewandt wird, die Wirkung der anodischen Prozesse unterdrückt;
- ii) Eine Abnahme des Stroms, der erforderlich ist, um die Korrosion durch den Gebrauch eines aufgedrückten kathodischen Stroms zu verhindern; und
- iii) Die Konditionierung der behandelten Metall-Oberfläche durch kathodische Polarisierung in Lösungen von HPAA und HPAA, kombiniert mit synergistischen Metall-Ionen.

Beispiel 23: Ein Flussstahlplättchen (2,5 cm x 5 cm) wird in eine Lösung getaucht, die 100 ppm HPAA und 100 ppm  $\text{Ca}^{++}$  enthält, und ein Kathodenstrom von  $50 \mu\text{Acm}^{-2}$  wird 22 Stunden durch das Plättchen geleitet. Das Plättchen wird dann von der Lösung gereinigt, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

Das so konditionierte Plättchen wird zusammen mit ähnlichen, sauberen unbehandelten Plättchen nahe dem oberen Ende eines 2 Liter Becherglases, welches 200 ml deionisiertes Wasser enthält, aufgehängt, wobei die Atmosphäre auf 100% relative Luftfeuchtigkeit und bei 40°C mittels einer heissen Platte gehalten wird, die unterhalb des Becherglases und einer Kühlschlange, die rund um die obere Hälfte des Becherglases arrangiert ist, plaziert ist. Der Dampf kondensiert auf jedem der aufgehängten Plättchen und verursacht dort Korrosion. Nachdem letztere dem Dampf 24 Stunden lang ausgesetzt sind, ist die Oberfläche der unbehandelten Plättchen mit Rostflecken (0,5 mm) bedeckt. Das Plättchen, das entsprechend dem Verfahren der Erfindung vorkonditioniert wird, ist bis zu einem Ausmass von 80% frei von Rostflecken. Die restlichen 20% der Oberfläche des vorkonditionierten

Tabelle 1:

Beispiel	Metall-Ion	Korrosion (G.Q.D)
Kontrolle	Natrium	140
Kontrolle	Kalium	124
2	Calcium	1.0
3	Zink	1.6
4	Cadmium	2.0
5	Mangan	2.0
6	Cobalt	2.2
7	Nickel	2.4
8	Strontium	2.8
9	Barium	6.8
10	Magnesium	7.8
11	Lithium	78
12	Titan	84

Wenn die obigen Metall-Ionen in den obigen Testmethoden in Abwesenheit von 2-Hydroxyphosphonessigsäure benutzt werden, sind die erhaltenen Korrosionswerte (G.Q.D.) jeweils von der Grössenordnung 80-120.

Beispiele 13 bis 22: Der synergistische Effekt der Kombinationen aus 2-Hydroxyphosphonessigsäure und Metallionen, die entsprechend der Erfindung benutzt werden, wird beurteilt, indem die Abnahme des Kathodenstroms einer Metalloberfläche, die mit der besagten Kombination konditioniert wird, bestimmt wird. Um diese Beurteilung zu erzielen, wird der stationäre Strom der konditionierten Metall-Oberfläche in mit Luft gesättigtem Wasser gemessen.

Eine rotierende Flussstahl-Scheibenelektrode, die mit 4Hz rotiert, wird bei -800 mV (relativ zu einer Standard-Calomel-Elektrode) in die Test-Lösung gehalten, und der stationäre Strom wird aufgezeichnet, wobei ein üblicher potentiostatischer 3-Elektroden-Stromkreis (three-electrode potentiostatic circuit) benutzt wird.

Die benutzten Testlösungen enthalten 0,1 M Natriumperchlorat als Hintergrundelektrolyt (background electrolyte) und eine der beiden folgenden:

- a) 100 ppm 2-Hydroxyphosphonessigsäure, hergestellt wie in Beispiel 1; oder
- b) 100 ppm 2-Hydroxyphosphonessigsäure (HPAA) und 100 ppm einer Metallionenkomponente (als deren Chloride).

Die Resultate in der folgenden Tabelle II zeigen klar die Abnahme des Stromes, der bei -800 mV fließt, wenn 2-Hydroxyphosphonessigsäure in Kombination mit einem Metallion benutzt wird, bezogen auf den Gebrauch von 2-Hydroxyphosphonessigsäure allein.

Plättchens sind gleichmässig korrodiert aber zu einem weniger tiefen Ausmass als die Kontrollplättchen.

Beispiel 24: Die Kesselsteinbildung auf Metallflächen kann an kathodischen Korrosionsorten initiiert werden. Daher wird ein beschleunigter Test ausgeführt, um die Effektivität von 2-Hydroxyphosphonessigsäure bei der Verhinderung der Kesselsteinbildung durch Wasser, welches Barium-, Strontium- und Sulfat-Ionen enthält, zu demonstrieren, indem ein Flusstahl -Probestück im kesselsteinbildenden Wasser kathodisch polarisiert wird. An das Probestück werden -800 mV, bezogen auf eine Calomel-Standardelektrode, gelegt, und die Stromänderung und die Aenderung im visuellen Aussehen werden in Bezug auf die Zeit überwacht. Die Testlösung wird bei 40°C benutzt und besteht aus gleichen Teilen gefilterten Seewassers und einer Lösung der folgenden Salze in deionisiertem Wasser:

	<u>g/l</u>
Calciumchlorid $6H_2O$	17,5
Magnesiumchlorid $6H_2O$	5,0
Bariumchlorid $2H_2O$	0,5
Strontiumnitrat	1,6
Natriumchlorid	77,0
Kaliumchlorid	2,0
Natriumcarbonat	0,5

Während eines 15 Minuten dauernden Testabschnitts wird das Metallprobestück mit einer weissen Schicht von Barium- und Strontiumsulfat überzogen, und der kathodische Strom, der durch das Probestück fliesst, fällt infolge der Bildung einer dünnen Kesselsteinschicht ab. Ein ähnliches Experiment wird ausgeführt, ausgenommen dass man 15 Teile pro Million der 2-Hydroxyphosphonessigsäure zur Testlösung hinzufügt. Der Strom, der durch das Probestück fliesst, fällt wieder infolge der Konditionierung der Metalloberfläche gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren ab, aber die Oberfläche bleibt vollständig frei von Kesselstein.

Beispiel 25: Eine 20%ige Gewicht/Volumen Lösung aus Calciumchlorid in Wasser wird im "aerated solution bottle test" (wie in Beispiel 2 beschrieben) verwendet. Dieses ist eine typische Zusammensetzung für Lösungen, die in auf Wasser basierenden Kühlsystemen benutzt werden.

~~In diesem Beispiel ist die Flüssigkeit selbst die Quelle der Metallkationen, die in der Inhibitorkombination, die entsprechend der vorliegenden Erfindung benutzt wird, erforderlich ist.~~

Die erhaltenen Korrosionsraten sind

<u>Konzentration HPAA/ppm</u>	<u>Korrosionsrate/G.Q.D.</u>
0	120
50	24
100	21
200	17



Patentansprüche:

1. Ein Verfahren zum Konditionieren von Metall-Oberflächen, insbesondere Eisen- oder Kupfer (oder die entsprechenden Legierungen davon)-Oberflächen, um deren Korrosion und/oder die Kesselstein-Ablagerungen darauf zu inhibieren durch

- A) Behandeln besagter Oberflächen, bevor es zum Kontakt mit einer korrosiven oder kesselsteinbildenden Umgebung kommt, mit 2-Hydroxyphosphonessigsäure oder einem wasserlöslichen Salz davon und einer beliebigen Metall-Ionen-Komponente b), die weiter unten definiert wird, oder
- B) Behandeln besagter Oberflächen während des Kontaktes mit einem wässerigen System, welches die Metall-Oberflächen korrodieren oder Kesselstein darauf ablagern kann, mit einer Kombination aus:
- a) 2-Hydroxyphosphonessigsäure oder einem wasserlöslichen Salz davon und
  - b) einem Metall-Ion, welches synergistisch die Metall-Konditionierung verbessert, die auch einzeln jeweils durch die 2-Hydroxyphosphonessigsäure und das Metall-Ion bewirkt wird.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin Eisen-, Kupfer- (oder deren Legierungen)-Oberflächen behandelt werden.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die zu behandelnden Metall-Oberflächen kathodisch polarisiert werden.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Metall-Oberfläche vor dem Kontakt mit einer korrosiven Umgebung mit einer wässerigen Lösung aus 2-Hydroxyphosphonessigsäure ( oder einem wasserlöslichen Salz

davon) und gegebenenfalls mit einer Metall-Ion-Komponente b), wie in Anspruch 1 definiert, behandelt wird.

5. Verfahren gemäss Anspruch 4, worin ein Metallsalz verwendet wird, das Metall-Ionen liefert, die in Kombination mit 2-Hydroxyphosphonessigsäure synergistische korrosionsinhibierende und/oder kesselsteininhibierende Effekte geben.

6. Verfahren gemäss Anspruch 4, wodurch ein zeitweiser Schutz der Metall-Oberflächen, die einer korrosiven Atmosphäre ausgesetzt sind, bewirkt wird durch Vorbehandlung der Metall-Oberflächen, die angepinselt werden, oder durch Co-Behandlung, wobei die phosphatierten Metall-Oberflächen mit einem Schutzanstrich versehen werden, oder durch Formulierung einer Farbe, die 2-Hydroxyphosphonessigsäure (oder ein wasserlösliches Salz davon) und gegebenenfalls eine Metall-Ionen-Komponente b) enthält, und darauffolgender Anwendung dieser Farbe auf die zu konditionierende Metall-Oberfläche.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Metall-Oberfläche mit, als Komponente b), einem oder mehreren Cobalt-, Eisen-, Barium-, Calcium-, Zink-, Chrom-, Nickel-, Strontium-, Mangan-, Cadmium-, Cer- oder Magnesium-Ionen, in Kontakt gebracht wird.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin das Verhältnis von 2-Hydroxyphosphonessigsäure (oder einem wasserlöslichen Salz davon) zur Metall-Ionen-Komponente b), wie in Anspruch 1 definiert, innerhalb eines Bereiches von 100:1 bis 1:100 liegt.

9. Verfahren gemäss Anspruch 8, worin das Verhältnis von 2-Hydroxyphosphonessigsäure (oder einem wasserlöslichen Salz davon) zur Metall-Ionen-Komponente b) zwischen 10:1 und 1:10 liegt.

10. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Inhibitor-Kombination a) und b) in einem wässrigen System, das in Kontakt mit einer Metall-Oberfläche steht, welche eine korrosions- und gegebenenfalls eine kesselsteininhibierende Schutzbehandlung erforderlich macht, in einer Menge von 1 bis 500 ppm benutzt wird, bezogen auf das wässrige System.

11. Verfahren gemäss Anspruch 10, worin die Inhibitor-Kombination a) und b) in einer Menge von 1 bis 100 ppm, bezogen auf das wässrige System, eingesetzt wird.

12. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Inhibitor-Kombination a) und b) in einem wässrigen System, das in Kontakt mit einer Metall-Oberfläche steht, die nur eine kesselsteininhibierende Behandlung erforderlich macht, in einer Menge von 1-200 ppm, bezogen auf das wässrige System, eingesetzt wird.

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, worin die Inhibitor-Kombination a) und b) dem wässrigen System in einer Menge von 1 bis 30 ppm, bezogen auf das wässrige System, hinzugefügt wird.

14. Verfahren gemäss Anspruch 12, worin das wässrige System in Kontakt mit der Metall-Oberfläche steht, die nur ein Korrosionsinhibitions-System erforderlich macht, und eine wässrige Formulierung einer Flüssigkeit bei der Maschinenbearbeitung, ein wässriges Reinigungssystem, ein wässriges Glycol-Antigefriersystem, eine hydraulische Wasser/Glycol-Flüssigkeit oder eine auf Wasser basierende Oberflächenbeschichtungs-Zusammensetzung ist.

15. Verfahren gemäss Anspruch 14, worin die wässrige Flüssigkeits-Formulierung bei der Maschinenbearbeitung eine wasserlösliche Schneid- oder Schleif-Flüssigkeit ist.

16. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin das wässrige System in Kontakt mit einer Metall-Oberfläche steht, die eine kombinierte Korrosionsinhibitions- und Antikesselstein-Behandlung erforderlich macht, und ein Kühlwasser-System, ein dampferzeugendes System, ein Seewasser-Verdunster, ein hydrostatischer Kocher, ein Gaswasch-System, ein geschlossenes Wärmekreislauf-System, ein auf Wasser basierendes Kühl-System oder ein Erdölfeld-Anwendungssystem ist.

17. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Inhibitor-Kombination a) und b) ~~allein oder in Verbindung mit anderen Verbindungen verwendet~~ wird, die als brauchbar bei der Behandlung von vollständig oder teilweise wässrigen Systemen bekannt sind.

18. Verfahren gemäss Anspruch 17, worin das wässrige System ein vollständig wässriges System ist und ein Kühlwasser-System, ein Klimaanlage-System, ein dampferzeugendes System, ein Seewasser-Verdunster, ein hydrostatischer Kocher, ein Gaswasch-System oder ein geschlossenes Wärmekreislauf- oder ein Kühl-System, und worin die Inhibitor-Kombination a) und b) in Verbindung mit einem oder mehreren weiteren Korrosionsinhibitoren, einem dispergierenden und/oder Antifällungs-Mittel, einem Ausfällungsmittel, einem O<sub>2</sub> bindenden Mittel, einem Sequestriermittel, einem Antischaummittel und einem Biocid verwendet wird.

19. Verfahren gemäss Anspruch 17, worin das teilweise wässrige System eine wässrige Oberflächenbeschichtungs-Zusammensetzung ist, und worin die Inhibitor-Kombination a) und b) in Verbindung mit einem oder mehreren Korrosionsinhibitoren, ~~einem Biocid, einem Emulgator~~ und/oder einem Pigment verwendet wird.

20. Verfahren gemäss Anspruch 17, worin das wässrige System nur teilweise wässrig ist und eine wässrige Flüssigkeit bei der maschinellen Bearbeitung ist, und worin die Inhibitor-Kombination a) und b) in Verbindung mit einem oder mehreren weiteren Korrosionsinhibitoren und/oder einem Hochdruck-Additiv verwendet wird.

21. Verfahren gemäss Anspruch 20, worin der zusätzliche Korrosionsinhibitor Triäthanolamin ist.

22. Verfahren gemäss Anspruch 21, worin Triäthanolamin in einer solchen Menge vorhanden ist, dass das Verhältnis der Inhibitor-Kombination a) und b) zu Triäthanolamin von 2:1 bis 1:20 reicht.

23. Metall-Oberflächen, konditioniert durch ein Verfahren gemäss Anspruch 1.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**